

A

4/9/1

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI

(c) 2002 Thomson Derwent. All rts. reserv.

009513566

WPI Acc No: 1993-207102/199326

XRAM Acc No: C93-091726

Regenerated collagen fibre prodn. - by adjusting deg. of swelling of
solubilised collagen and crosslinking with aq. soln. of metal salt

Patent Assignee: KANEGAFUCHI KAGAKU KOGYO KK (KANF); KANEKA CORP (KANF)

Inventor: FURUKAWA M; MURATA S; SASAYAMA A; TAKADA M

Number of Countries: 005 Number of Patents: 007

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
EP 548946	A2	19930630	EP 92121894	A	19921223	199326 B
JP 5171510	A	19930709	JP 91344838	A	19911226	199332
<u>US 5344917</u>	A	19940906	US 92997487	A	19921228	199435
<u>EP 548946</u>	A3	19931215	EP 92121894	A	19921223	199514
EP 548946	B1	19990407	EP 92121894	A	19921223	199918
DE 69228861	E	19990512	DE 628861	A	19921223	199925
			EP 92121894	A	19921223	
JP 3130617	B2	20010131	JP 91344838	A	19911226	200109

Priority Applications (No Type Date): JP 91344838 A 19911226

Cited Patents: No-SR.Pub; 2.Jnl.Ref; DE 2730623; EP 79398; GB 1444812; JP 3027110; JP 66015259

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
-----------	------	-----	----	----------	--------------

EP 548946	A2	E	9	D01F-004/00	
-----------	----	---	---	-------------	--

Designated States (Regional): DE FR GB

<u>JP 5171510</u>	A		9	D01F-004/00	
-------------------	---	--	---	-------------	--

US 5344917	A		7	D01C-003/00	
------------	---	--	---	-------------	--

EP 548946	A3			D01F-004/00	
-----------	----	--	--	-------------	--

EP 548946	B1	E		D01F-004/00	
-----------	----	---	--	-------------	--

Designated States (Regional): DE FR GB

DE 69228861	E			D01F-004/00	Based on patent EP 548946
-------------	---	--	--	-------------	---------------------------

JP 3130617	B2		7	D01F-004/00	Previous Publ. patent JP 5171510
------------	----	--	---	-------------	----------------------------------

Abstract (Basic): EP 548946 A

Prodn. of regenerated collagen fibre from solubilised collagen
comprises adjusting the degree of swelling of solubilised collagen to
100-300% and then crosslinking the solubilised collagen formed with an
aq. soln. of a metal salt.

Pref. degree of swelling is adjusted by first drying the
solubilised collagen to produce a dried collagen having a max. water
content of 30% and then treating the dried collagen with a
water-soluble organic crosslinking agent used as a 0.05-10 wt.% aq.
soln. at a pH of 7-13. The deg. of swelling is adjusted by treating the
solubilised collagen with a water-soluble organic solvent.

USE/ADVANTAGE - The regenerated collagen fibre has excellent water
resistance and undergoes no waving on contact with water. The prod. is
suitable as a substitute for human hair, animal hair etc. or as a
catgut

Dwg. 0/0

Abstract (Equivalent): US 5344917 A

Regenerated collagen fibre is produced from solubilised collagen,
by adjusting its deg. of swelling to 100-300%, then crosslinking the

prod. with an aq. soln. of a metallic salt.

Deg. of swelling is first adjusted by drying to form a dried collagen of max. water content 30%, then treating with a water-soluble organic crosslinking agent.

ADVANTAGE - Has good water-resistance, and undergoes no waving upon contact with water.

Dwg.0/0

Title Terms: REGENERATE; COLLAGEN; FIBRE; PRODUCE; ADJUST; DEGREE; SWELLING
; SOLUBLE; COLLAGEN; CROSSLINK; AQUEOUS; SOLUTION; METAL; SALT

Derwent Class: A35; D22; F01

International Patent Class (Main): D01C-003/00; D01F-004/00

International Patent Class (Additional): A61K-009/06; C08H-001/06;

C09H-001/04; D06M-011/56

File Segment: CPI

Manual Codes (CPI/A-N): A03-C01; A11-B15C; A11-C02; A12-S05L; D09-D;

F01-B01; F01-C; F01-C04

Plasdoc Codes (KS): 0036 0039 0042 0045 0048 0051 0090 0093 0096 0165 0168

0224 0229 1986 2020 2198 2290 2301 2386 2472 2473 2493 2509 2524 2575

2609 2857

Polymer Fragment Codes (PF):

001 014 03- 06- 07& 08& 09& 09- 10& 10- 15- 17& 18& 18- 19& 19- 20& 231

256 266 268 30& 341 359 398 402 403 408 409 44& 473 48- 481 532 537

541 546 549 57- 678 681 720

Derwent Registry Numbers: 0001-U; 1287-U; 1514-U; 1744-U; 1894-U; 1933-U

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-171510

(43) 公開日 平成5年(1993)7月9日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
D 0 1 F 4/00	A	7199-3B		
D 0 1 C 3/00	C			
D 0 6 M 11/56				
		7199-3B.	D 0 6 M 13/14 11/04	

審査請求 未請求 請求項の数3(全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平3-344838

(22) 出願日 平成3年(1991)12月26日

(71) 出願人 000000941

鐘淵化学工業株式会社

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

(72) 発明者 古川 満

兵庫県高砂市高砂町沖浜町2-63

(72) 発明者 高田 雅彦

兵庫県加古川市平岡町高畑385-7

(72) 発明者 村田 照一

兵庫県高砂市西畑一丁目12-30

(72) 発明者 笹山 篤

兵庫県高砂市高砂町沖浜町2-63

(74) 代理人 弁理士 朝日奈 宗太 (外1名)

(54) 【発明の名称】 再生コラーゲン繊維の製造法

(57) 【要約】

【目的】 水分が付着したばあいであってもウェーブをほとんど発生せず、耐水性にすぐれた再生コラーゲン繊維を提供すること。

【構成】 可溶化コラーゲンからなる再生コラーゲン繊維の製造法であって、可溶化コラーゲンの膨潤度を100~300%に調整したのち、金属塩水溶液で処理することを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 可溶化コラーゲンからなる再生コラーゲン繊維の製造法であって、可溶化コラーゲンの膨潤度を100～300%に調整したのち、金属塩水溶液で処理することを特徴とする再生コラーゲン繊維の製造法。

【請求項2】 可溶化コラーゲンを乾燥したのち、水溶性有機架橋剤を用いて膨潤度を調整する請求項1記載の再生コラーゲン繊維の製造法。

【請求項3】 可溶化コラーゲンを水溶性有機溶剤を用いて処理して膨潤度を調整する請求項1記載の再生コラーゲン繊維の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、再生コラーゲン繊維の製造法に関する。さらに詳しくは、水が付着したばあいであってもウェーブの発生がほとんどなく、しかも耐水性にすぐれ、たとえば人毛、獣毛などの代替品、ガットなどに好適に使用しうる再生コラーゲン繊維の製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、再生コラーゲン繊維の湿潤時の性質、たとえば耐水性を向上させるために、コラーゲン分子が有しているアミノ基やカルボキシル基にメチロール基を有する化合物を作用させたり（特公昭40-9062号公報）、コラーゲン分子をホルマリン、多官能性化合物、塩基性クロムなどで架橋させること（特公昭41-15259号公報、特公昭43-12633号公報、特公昭47-14021号公報）などが提案されている。これらの提案は、皮革工業界で通常採用されており、不溶性コラーゲンを主成分とする皮革に対して有効であるが、可溶化コラーゲンを繊維化した再生コラーゲン繊維に対しては、えられた再生コラーゲン繊維に水が付着したときにウェーブが発生したり、吸水率が大きく、湿潤強度に代表される耐水性が不十分なため、有効ではない。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明者らは、前記従来技術に鑑みて水分が付着したばあいであってもウェーブをほとんど発生せず、耐水性にすぐれた再生コラーゲン繊維を開発するべく鋭意研究を重ねたところ、意外なことに、可溶化コラーゲンの膨潤度を特定の範囲内に調整したのち、金属塩水溶液で処理したばあいには、前記再生コラーゲン繊維がえられることをようやく見出し、本発明を完成するにいたった。

【0004】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は可溶化コラーゲンからなる再生コラーゲン繊維の製造法であって、可溶化コラーゲンの膨潤度を100～300%に調整したのち、金属塩水溶液で処理することを特徴とする再生コラーゲン繊維の製造法に関する。

【0005】

【作用および実施例】本発明の再生コラーゲン繊維の製造法は、前記したように、可溶化コラーゲンの膨潤度を100～300%に調整したのち、金属塩水溶液で処理することを特徴とする。

【0006】本発明の目的とする再生コラーゲン繊維の原料には、可溶化コラーゲン溶液が用いられる。該可溶化コラーゲン溶液は、たとえば牛や豚などの動物の屠殺後のフレッシュな生皮や塩漬した生皮よりえられる床皮を原料とし、アルカリや酵素などを用いて可溶化処理を施したのち、酸性の水溶液としたものである。

【0007】なお、前記可溶化コラーゲン溶液には、たとえばえられる再生コラーゲン繊維の機械的強度の向上、光沢性の改良、耐熱性および耐候性の向上、防腐および防黴性の付与、ならびに紡糸時の紡出性の改良などを目的として安定剤、改質剤をはじめ、水溶性高分子化合物などの添加剤などを適宜配合してもよい。

【0008】前記可溶化コラーゲン溶液を、紡糸ノズルを介してたとえば硫酸ナトリウム、塩化ナトリウム、硫酸アンモニウム、塩化マグネシウム、硫酸アルミニウムなどの無機塩の水溶液からなる凝固浴に吐出することにより、繊維状の可溶化コラーゲンがえられる。

【0009】なお、えられた繊維状の可溶化コラーゲンには、必要に応じてたとえば濃度が0.05～10重量%の後述する水溶性有機架橋剤の水溶液に0.3秒間以上浸漬する操作を施して蛋白質を不溶化してもよい。

【0010】本発明においては、(イ)前記繊維状の可溶化コラーゲンを乾燥し、水溶性有機架橋剤で処理するか、または(ロ)水溶性有機溶剤で処理して脱水することにより、膨潤度を調整する。

【0011】前記(イ)の方法において、繊維状の可溶化コラーゲンを乾燥するばあいには、たとえば100℃以下の均熱風乾燥機を用いて15分以上乾燥することにより、前記可溶化コラーゲンの含水率が30重量%以下、好ましくは20重量%以下となるように調整することが望ましい。なお、可溶化コラーゲン同士の膠着を防止するために、乾燥の際に、無機塩が含まれた凝固液が可溶化コラーゲンに含有された状態で乾燥させるか、または乾燥前に、離型作用を有する油剤などを該可溶化コラーゲンにあらかじめ付着させておくことが好ましい。

【0012】つぎに可溶化コラーゲンの乾燥後に、該可溶化コラーゲンに水溶性有機架橋剤による処理を施す。

【0013】前記水溶性有機架橋剤の具体例としては、たとえばホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、メチルグリオキザール、アクロレインなどのモノアルデヒド類；グリオキザール、マロンジアルデヒド、スクシンジアルデヒド、グルタルアルデヒド、フタルアルデヒド、ジアルデヒド、デンプンなどのジアルデヒド類；グリコールやポリオールグリシジルエーテル、モノカルボン酸、ジカルボン酸やポリカルボン酸のグリシジルエステルなどのエポキシ化合物；尿素、メラミン、アクリルア

3

ミド、アクリル酸アミド、メタクリル酸アミド、これらの重合体から誘導されたN-メチロール化合物；ポリオールやポリカルボン酸にイソシアネートを導入し、亜硫酸水素ナトリウムを付加した水溶性ポリウレタン；モノクロロトリアジンやジクロロトリアジンなどのクロロトリアジン誘導体；オキシエチルスルホンの硫酸エステルまたはビニルスルホンの誘導体、タンニン、合成タンニンなどがあげられるが、本発明はかかる例示のみに限定されるものではない。これら水溶性有機架橋剤は、通常単独または2種以上を混合して用いられる。これらの水溶性有機架橋剤のなかでは、ホルムアルデヒドおよびグルタルアルデヒドが皮革工業に汎用的に用いられており、入手しやすいので好ましい。

【0014】前記水溶性有機架橋剤は、通常水溶液として用いられ、かかる水溶性有機架橋剤の濃度は、通常0.05～10重量%、なかんづく0.3～5重量%であることが好ましい。該水溶性有機架橋剤の濃度が前記範囲よりも小さいばあいには、架橋反応が遅くなるので、処理時間を長くする必要があるため、工業的な生産性が低下するようになり、また前記範囲よりも大きいばあいには、工業的な取扱性、環境面や作業性面で劣るようになる。前記水溶性有機架橋剤の水溶液のpHは、たとえばホウ酸、酢酸ナトリウム、水酸化ナトリウムなどを配合することにより、通常7～13に調整される。かかるpHは7未満であるばあいには、架橋反応が遅くなるので、処理時間を長くする必要があるため、工業的な生産性が低下するようになり、また13をこえるばあいには、可溶性コラーゲンのペプチド結合が加水分解を受けやすくなる。

【0015】なお、前記水溶性有機架橋剤は、コラーゲン繊維が水溶性有機架橋剤による処理時に溶解するのを防ぐために無機塩と併用することが好ましい。かかる無機塩の具体例としては、たとえば硫酸ナトリウム、塩化ナトリウム、硫酸アンモニウム、硫酸アルミニウムなどの水溶性塩があげられ、かかる水溶性塩の濃度は、コラーゲン繊維が水溶性有機架橋剤による処理時に溶解しないようにするために、通常10重量%～飽和溶解度の範囲内で調整されるが、本発明はこれら水溶性塩の種類や濃度に限定されるものではない。

【0016】前記水溶液の水温は、とくに限定はないが、通常40℃以下であることが好ましい。かかる温度は40℃よりも高いばあいには、可溶性コラーゲンが変性したり、繊維が収縮することがある。なお、前記温度の下限は、とくに限定はなく、無機塩の溶解度に応じて適宜調整すればよいが、通常40℃以下、なかんづく15～30℃であることが好ましい。

【0017】前記(ロ)の方法においては、前記可溶性コラーゲンを水溶性有機溶剤で処理する。

【0018】前記水溶性有機溶剤の具体例としては、たとえばアセトン、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールなどがあげられ、これら水溶性有機溶剤

4

は単独または2種以上を混合して用いられる。なお、該水溶性有機溶剤には、20%をこえない範囲内で水が含まれていてもよい。

【0019】前記水溶性有機溶剤による可溶性コラーゲンの処理は、通常可溶性コラーゲンを該水溶性有機溶剤の水溶液中にたとえば浸漬などの手段により行なうことができる。かかる処理に要する時間は、あまりにも短いばあいには、金属塩水溶液中の膨潤度が300%以上となるので、通常5分間以上、なかんづく10分間以上であることが好ましい。また、該水溶液の液温は、あまりにも高いばあいには、可溶性コラーゲンが変性したり、繊維が収縮するので、40℃以下、なかんづく15～30℃とすることが好ましい。

【0020】前記(イ)または(ロ)の方法により、可溶性コラーゲンの膨潤度が100～300%とされる。

【0021】ここで膨潤度とは、金属塩水溶液に可溶性コラーゲンを浸漬したときの吸液による重量の増加率をいう。

【0022】前記膨潤度が300%をこえるばあいおよび100%未満であるばあいのいずれのばあいにも、ウェーブが発生する。このようにウェーブが発生する原因は、前記膨潤度が300%をこえるばあいには、可溶性コラーゲンの分子間距離が長くなって架橋が起こりがたくなり、片側がフリーの状態のものの割合が高くなるなど架橋が不均質となり、また100%未満では、可溶性コラーゲンの分子間距離が縮まりすぎて金属塩水溶液で処理したときに、該金属塩水溶液が浸透しがたくなって金属による架橋が不均質になることに起因するものと考えられる。

【0023】つぎに、前記(イ)または(ロ)の処理が施された可溶性コラーゲン繊維に、たとえば100℃以下の均熱風乾燥機を用いて15分間以上乾燥を施すか、または金属イオンのオレーションを抑え、コラーゲン繊維内へ金属イオンを浸透しやすくするためにpHを硫酸、塩酸、酢酸、乳酸などを用いて3以下とする。

【0024】つぎに、膨潤度が100～300%に調整された可溶性コラーゲンに金属塩水溶液による処理を施す。

【0025】前記金属塩水溶液に用いられる金属塩の具体例としては、たとえば硫酸クロム、硫酸アルミニウム、塩化アルミニウム、硫酸ジルコニウム、塩化第一錫、塩化第二錫などがあげられ、これらは通常単独または2種以上を混合して用いられる。

【0026】前記金属塩水溶液における金属塩の濃度は、酸化金属換算で0.05～10重量%、なかんづく0.2～5重量%であることが好ましい。かかる濃度が前記範囲をこえるばあいには、それ以上の効果の向上をあまり期待することができず、かえって経済的に不利となり、また前記範囲よりも小さいばあいには、架橋が不充分で不均質性が増し、ウェーブが発生する傾向がある。該金属塩水溶液のpHは、あまりにも大きいばあいには、金属

5

塩の沈澱物が多くなり、コラーゲンへの作用が低下し、またあまりにも小さいばあいには、可溶化コラーゲンの変性が起こったり、有機架橋剤の脱離が起こる傾向があるので、通常2~4、なかんづく2.5~3.5であることが好ましい。

【0027】前記金属塩水溶液による処理は、たとえば該水溶液の液温が60℃以下、なかんづく15~40℃の範囲で8時間以上、なかんづく10~14時間程度の条件で、該水溶液中に可溶化コラーゲンを浸漬することにより行なうことができる。前記水溶液の液温が前記範囲よりも高いばあいには、可溶化コラーゲンが変性を起こしたり、繊維が収縮したりする傾向がある。また、処理時間が8時間よりも短いばあいには、架橋が不充分となって不均質性が増し、ウェーブが発生する傾向がある。

【0028】なお、前記金属塩水溶液による処理後には、オレシオンを促進させて不溶性の金属化合物とし、繊維内への固着を行なうために、該金属塩水溶液にたとえば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、重炭酸ナトリウム、重炭酸カリウム、リン酸ナトリウム、リン酸カリウム、ケイ酸ナトリウム、ホウ酸ナトリウムなどのアルカリを加えてpHを4~5に調整し、液温を40~50℃にした状態で3~8時間保つことが好ましい。

【0029】前記金属塩水溶液で可溶化コラーゲンを処理してえられた再生コラーゲン繊維を充分に水洗し、必要により油剤の付着や有機架橋剤による処理などを施したのち、乾燥させる。

【0030】かくしてえられる再生コラーゲン繊維は、可溶化コラーゲンの膨潤度が100~300%に調整されたのち、金属塩水溶液で処理されているので、該再生コラーゲン繊維に水分が付着したばあいであっても、ウェーブの発生がほとんどない。

【0031】このように再生コラーゲン繊維に水分が付着したばあいであっても、ウェーブの発生がほとんどないのは、該再生コラーゲン繊維の加工時や製品の使用時に、該再生コラーゲン繊維中に水分が含まれた際に該再生コラーゲン繊維の膨潤が均一におこることに起因するものと考えられる。

【0032】つぎに本発明の再生コラーゲン繊維の製造法を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明はかかる実施例のみに限定されるものではない。

【0033】実施例1

アルカリ可溶化コラーゲンの濃度を6重量%に調整した酸性水溶液を紡糸原液とし、硫酸ナトリウム20重量%およびホルムアルデヒド1重量%を含有し、ホウ酸と水酸化ナトリウムを用いてpHを11に調整した温度25℃の凝固液に孔径0.35mm、孔数50個を有するノズルを通して紡出速度4m/minで吐出し、ついで2浴において水洗を行ない、4.2m/minで巻取り、さらに流水により水洗を行なった。えられた繊維をアミノ変性シリコンのエ

6

マルジョンおよびブルロニック型ポリエーテル系静電防止剤からなる油剤を満した浴槽を経て油剤を付着させ、80℃の均熱風乾燥機を用いて緊張下で乾燥させた。

【0034】つぎに硫酸ナトリウム15重量%およびホルムアルデヒド1重量%を含有し、ホウ酸と水酸化ナトリウムを用いてpHを9に調整した処理浴において25℃で15時間処理を行ない、水洗したのち、緊張下で乾燥させた。硫酸ナトリウム3重量%および塩基性硫酸クロム（ネオクロム、日本化学工業（株）製）をCr₂O₃換算で1重量%有するpHが3の金属塩水溶液に25℃で16時間浸漬し、炭酸ナトリウムを用いてpHを4.5とし、40~45℃で5時間処理したのち（膨潤度150%）、水洗し、80℃の均熱風乾燥機を用いて緊張下で乾燥を行なった。

【0035】かくしてえられた再生コラーゲン繊維に水を室温下で付与したが、ウェーブの発生がなかった。

【0036】なお、膨潤度は、以下の方法にしたがって調べた。

【0037】（膨潤度）水溶性架橋剤溶液中のファイバーを取り出し、濾紙に挟んで手でやさしく、ファイバーの表面付着液をくまなく吸い取り、重量(W₁)を測定し、つぎにそのファイバーを充分に水洗したのち80℃で3時間以上乾燥し、デシケーター内で1時間以上冷却したのちの重量(W₀)を測定し、次式にしたがって求めた。

【0038】〔クロム架橋液中のファイバー膨潤度〕
(%) = [(W₁ - W₀) / W₀] × 100

つぎに、えられた再生コラーゲンの物性として、吸水率、湿潤強度比およびウェーブの発生の有無を以下の方法にしたがって調べた。その結果を表1に示す。

【0039】（吸水率）再生コラーゲンの繊維を50℃の温水に1時間浸漬して充分に吸水させ、表面の付着水を拭き取ったあとの重量をW_a、そののち105℃の均熱オーブンで乾燥させ恒量になったときの重量をW_bとし、下式にしたがって求めた。

【0040】

〔吸水率〕(%) = [(W_a - W_b) / W_a] × 100

（湿潤強度比）標準状態（温度20±2℃、相対湿度65±2%）下にある再生コラーゲンの単繊維を万能型引張試験機テンシロン（モデルUTM-L、（株）東洋ボールドウィン製）を用いて標準強度を測定した。

【0041】標準状態下にある水を充分に浸漬した再生コラーゲンの単繊維を万能型引張試験機テンシロン（モデルUTM-L、（株）東洋ボールドウィン製）を用いて水中で湿潤強度を測定した。

【0042】つぎに下式にしたがって湿潤強度比を求めた。

〔0043〕〔湿潤強度比〕 = [湿潤強度 / 標準強度]

（ウェーブの発生の有無）標準状態（温度20±2℃、相対湿度65±2%）下で繊維長30cmのウエフトにスプレーで水を付与し、コーミング後、10分間繊維の状態を目視

により観察する。ただし、付与する水の温度は、30℃以下とする。

【0044】実施例2

アルカリ可溶化コラーゲンの濃度を6重量%に調整した酸性水溶液を紡糸原液とし、硫酸ナトリウム20重量%およびホルムアルデヒド1重量%を含有し、ホウ酸と水酸化ナトリウムを用いてpHを11に調整した温度25℃の凝固液に孔径0.35mm、孔数50個を有するノズルを通して紡出速度4m/minで吐出し、ついで2浴において水洗を行ない、4.2m/minで巻取り、さらに流水により水洗を行なった。えられた繊維をアミノ変性シリコンのエマルジョンおよびブルロニック型ポリエーテル系静電防止剤からなる油剤を満した浴槽を経て油剤を付着させ、80℃の均熱風乾燥機を用いて緊張下で乾燥させた。

【0045】つぎに硫酸ナトリウム15重量%およびホルムアルデヒド1重量%を含有し、ホウ酸と水酸化ナトリウムを用いてpHを9に調整した処理浴において25℃で15時間処理を行ない、水洗したのち、pHが3の水で2時間浸漬した。硫酸ナトリウム3重量%および塩基性硫酸クロム（ネオクローム、日本化学工業（株）製）をCr₂O₃換算で1重量%有するpHが3の金属塩水溶液に25℃で16時間浸漬し、炭酸ナトリウムを用いてpHを4.5とし、40～45℃で5時間処理したのち（膨潤度150%）、水洗し、80℃の均熱風乾燥機を用いて緊張下で乾燥させた。

【0046】かくしてえられた再生コラーゲン繊維に水を室温下で付与したが、ウェーブの発生がなかった。

【0047】えられた再生コラーゲン繊維の物性を実施例1と同様にして調べた。その結果を表1に示す。

【0048】実施例3

アルカリ可溶化コラーゲンの濃度を6重量%に調整した酸性水溶液を紡糸原液とし、硫酸ナトリウム20重量%およびホルムアルデヒド1重量%を含有し、ホウ酸と水酸化ナトリウムを用いてpHを11に調整した温度25℃の凝固液に孔径0.35mm、孔数50個を有するノズルを通して紡出速度4m/minで吐出し、ついで2浴において水洗を行ない、4.2m/minで巻取り、さらに流水により水洗を行なった。えられた繊維をアミノ変性シリコンのエマルジョンおよびブルロニック型ポリエーテル系静電防止剤からなる油剤を満した浴槽を経て油剤を付着させ、80℃の均熱風乾燥機を用いて緊張下で乾燥させた。

【0049】つぎに硫酸ナトリウム15重量%およびグルタルアルデヒド1重量%を含有し、ホウ酸と水酸化ナトリウムを用いてpHを9に調整した処理浴において25℃で15時間処理を行ない、水洗したのち、緊張下で乾燥させた。硫酸ナトリウム3重量%および塩基性硫酸クロム（ネオクローム、日本化学工業（株）製）をCr₂O₃換算で1重量%有するpHが3の金属塩水溶液に25℃で16時間浸漬し、炭酸ナトリウムを用いてpHを4.5とし、40～45℃で5時間処理したのち（膨潤度150%）、

水洗し、80℃の均熱風乾燥機を用いて緊張下で乾燥を行なった。

【0050】かくしてえられた再生コラーゲン繊維に水を室温下で付与したとき、ウェーブの発生がなかった。

【0051】えられた再生コラーゲン繊維の物性を実施例1と同様にして調べた。その結果を表1に示す。

【0052】実施例4

アルカリ可溶化コラーゲンの濃度を6重量%に調整した酸性水溶液を紡糸原液とし、硫酸ナトリウム20重量%およびホルムアルデヒド1重量%を含有し、ホウ酸と水酸化ナトリウムを用いてpHを11に調整した温度25℃の凝固液に孔径0.35mm、孔数50個を有するノズルを通して紡出速度4m/minで吐出し、ついで2浴において水洗を行ない、4.2m/minで巻取り、さらに流水により水洗を行なった。えられた繊維をアミノ変性シリコンのエマルジョンおよびブルロニック型ポリエーテル系静電防止剤からなる油剤を満した浴槽を経て油剤を付着させ、80℃の均熱風乾燥機を用いて緊張下で乾燥させた。

【0053】つぎに硫酸ナトリウム15重量%およびグルタルアルデヒド1重量%を含有し、ホウ酸と水酸化ナトリウムを用いてpHを9に調整した処理浴において25℃で15時間処理を行ない、水洗したのち、pHが3の水に2時間浸漬した。硫酸ナトリウム3重量%および塩基性硫酸クロム（ネオクローム、日本化学工業（株）製）をCr₂O₃換算で1重量%有するpHが3の金属塩水溶液に調整した処理浴にて25℃で16時間処理を行ない、炭酸ナトリウムでpHを4.5にし、40～45℃で5時間処理したのち（膨潤度150%）、水洗し、80℃の均熱風乾燥機を用いて緊張下で乾燥させた。

【0054】かくしてえられた再生コラーゲン繊維に水を室温下で付与したが、ウェーブの発生がなかった。

【0055】えられた再生コラーゲン繊維の物性を実施例1と同様にして調べた。その結果を表1に示す。

【0056】実施例5

硫酸ナトリウム20重量%を含有し、ホウ酸と水酸化ナトリウムでpHを11に調整した温度25℃の凝固液および硫酸ナトリウム15重量%およびホルムアルデヒド1重量%を含有し、ホウ酸と水酸化ナトリウムでpHを9に調整した2浴を用いた実施例4と同様にして再生コラーゲン繊維をえた。えられた再生コラーゲン繊維に水を室温下で付与したが、ウェーブの発生がなかった。

【0057】えられた再生コラーゲン繊維の物性を実施例1と同様にして調べた。その結果を表1に示す。

【0058】実施例6

硫酸ナトリウム3重量%および塩基性硫酸クロム（ネオクローム、日本化学工業（株）製）をCr₂O₃換算で1重量%有するpHが3の金属塩水溶液に25℃で16時間処理を行なったのち、炭酸ナトリウムでpHを4.5にし、40～45℃での処理を行なわなかったほかは実施例5と同様に行なった。このようにしてえられた繊維に室温

下で水を付与したとき、ウェーブの発生がなかった。

【0059】えられた再生コラーゲン繊維の物性を実施例1と同様にして調べた。その結果を表1に示す。

【0060】実施例7

アルカリ可溶化コラーゲンの濃度を6重量%に調整した酸性水溶液を紡糸原液とし、硫酸ナトリウム20重量%およびホルムアルデヒド1重量%を含有し、ホウ酸と水酸化ナトリウムを用いてpHを11に調整した温度25℃の凝固液に孔径0.35mm、孔数50個を有するノズルを通して紡出速度4m/minで吐出し、ついで2浴において水洗を行ない、4.2m/minで巻取り、さらに流水により水洗を行なった。えられた繊維を濃度80重量%のアセトン水溶液に10分間浸漬したのち、10分間放置した。

【0061】つぎに硫酸ナトリウム3重量%および塩基性硫酸クロム（ネオクローム、日本化学工業（株）製）をCr:O₃換算で1%有するpHが3の金属塩水溶液に浸漬して25℃で16時間処理を行ない、炭酸ナトリウムでpHを4.5にして40~45℃で5時間処理したのち（膨潤度270%）、水洗し、アミノ変性シリコンのエマルジョンおよびブルロニック型ポリエーテル系静電防止剤からなる油剤を満した浴槽を経て油剤を付着させて80℃の均熱風乾燥機を用いて緊張下で乾燥を行なって再生コラーゲン繊維をえた。えられた再生コラーゲン繊維に水を室温下で付与したとき、ウェーブの発生がなかった。

【0062】えられた再生コラーゲン繊維の物性を実施例1と同様にして調べた。その結果を表1に示す。

【0063】比較例1

アルカリ可溶化コラーゲンの濃度を6重量%に調整した酸性水溶液を紡糸原液とし、硫酸ナトリウム20重量%を含有し、酢酸と酢酸ナトリウムを用いてpHを3.6に調整した温度25℃の凝固液に孔径0.35mm、孔数50個を有するノズルを通して紡出速度4m/minで吐出し、えられた繊維を60℃の均熱風乾燥機を用いて緊張下で乾燥させた。硫酸ナトリウム3重量%および塩基性硫酸クロム（ネオクローム、日本化学工業（株）製）をCr:O₃換算で1重量%有するpHが3の金属塩水溶液に浸漬して25℃で16時間処理を行ない、炭酸ナトリウムでpHを4.5にして40~45℃で5時間処理したのち（膨潤度500%）、水洗し、80℃の均熱風乾燥機を用いて緊張下で乾燥させた。このようにしてえられた再生コラーゲン繊維に水を室温下で付与したとき、ウェーブが発生した。

【0064】えられた再生コラーゲン繊維の物性を実施例1と同様にして調べた。その結果を表1に示す。

【0065】比較例2

アルカリ可溶化コラーゲンの濃度を6重量%に調整した酸性水溶液を紡糸原液とし、硫酸ナトリウム20重量%およびホルムアルデヒド1%を含有し、ホウ酸と水酸化ナトリウムを用いてpHを11に調整した温度25℃の凝固液に孔径0.35mm、孔数50個を有するノズルを通して紡出速

度4m/minで吐出し、2浴において水洗を行ない4.2m/minで巻取り、さらに流水により水洗を行なった。

【0066】つぎにえられた繊維を硫酸ナトリウム15重量%およびホルムアルデヒド1重量%を含有し、ホウ酸と水酸化ナトリウムを用いてpHを9に調整した処理浴において25℃で15時間処理を行ない、水洗したのち、pHが3の3重量%硫酸ナトリウム水溶液へ2時間浸漬した。硫酸ナトリウム3重量%および塩基性硫酸クロム（ネオクローム、日本化学工業（株）製）をCr:O₃換算で1重量%有するpHが3の金属塩水溶液に浸漬して25℃で16時間処理を行ない、炭酸ナトリウムでpHを4.5にして40~45℃で5時間処理したのち（膨潤度400%）、水洗し、80℃の均熱風乾燥機を用いて緊張下で乾燥させた。このようにしてえられた再生コラーゲン繊維に水を室温下で付与したとき、ウェーブが発生した。

【0067】えられた再生コラーゲン繊維の物性を実施例1と同様にして調べた。その結果を表1に示す。

【0068】比較例3

アルカリ可溶化コラーゲンの濃度を6重量%に調整した酸性水溶液を紡糸原液とし、硫酸ナトリウム20重量%およびホルムアルデヒド1重量%を含有し、ホウ酸と水酸化ナトリウムを用いてpHを11に調整した温度25℃の凝固液に孔径0.35mm、孔数50個を有するノズルを通して紡出速度4m/minで吐出し、ついで2浴において水洗を行ない、4.2m/minで巻取り、さらに流水により水洗を行なった。えられた繊維を硫酸でpHを3に調整した水浴へ2時間浸漬したのち、硫酸ナトリウム3重量%および塩基性硫酸クロム（ネオクローム、日本化学工業（株）製）をCr:O₃換算で1重量%有するpHが3の金属塩水溶液に浸漬して25℃で16時間処理を行ない、炭酸ナトリウムでpHを4.5にし、40~45℃で5時間処理したのち（膨潤度400%）、水洗し、80℃の均熱風乾燥機を用いて緊張下で乾燥させた。このようにしてえられた再生コラーゲン繊維に水を室温下で付与したとき、ウェーブが発生した。

【0069】えられた再生コラーゲン繊維の物性を実施例1と同様にして調べた。その結果を表1に示す。

【0070】比較例4

アルカリ可溶化コラーゲンの濃度を6重量%に調整した酸性水溶液を紡糸原液とし、硫酸ナトリウム20重量%およびホルムアルデヒド1重量%を含有し、ホウ酸と水酸化ナトリウムを用いてpHを11に調整した温度25℃の凝固液に孔径0.35mm、孔数50個を有するノズルを通して紡出速度4m/minで吐出し、2浴において水洗を行ない、4.2m/minで巻取り、さらに流水により水洗を行なった。えられた繊維をアミノ変性シリコンのエマルジョンおよびブルロニック型ポリエーテル系静電防止剤からなる油剤を満した浴槽を経て油剤を付着させ、80℃の均熱風乾燥機を用いて緊張下で乾燥させた。硫酸ナトリウム20重量%および塩基性硫酸クロム（ネオクロ

ム、日本化学工業（株）製）をCr、O₂換算で1重量%有するpHが3の金属塩水溶液に浸漬して25℃で16時間処理を行ない、炭酸ナトリウムでpHを4.5にし、40～45℃で5時間処理したのち（膨潤度90%）、水洗し、80℃の均熱風乾燥機を用いて緊張下で乾燥を行なった。このようにしてえられた再生コラーゲン繊維に水を室温下で付与したとき、ウェーブが発生した。

【0071】えられた再生コラーゲン繊維の物性を実施例1と同様にして調べた。その結果を表1に示す。

【0072】比較例5

アルカリ可溶化コラーゲンの濃度を6重量%に調整した酸性水溶液を紡糸原液とし、硫酸ナトリウム20重量%およびホルムアルデヒド1重量%を含有し、ホウ酸と水酸化ナトリウムを用いてpHを11に調整した温度25℃の凝固液に孔径0.35mm、孔数50個を有するノズルを通して紡出速度4m/minで吐出し、2浴において水洗を行ない、4.2 m/minで巻取り、さらに流水により水洗を行な

*なった。えられた繊維をアミノ変性シリコンのエマルジョンおよびブルロニック型ポリエーテル系静電防止剤からなる油剤を満たした浴槽を経て油剤を付着させ、80℃の均熱風乾燥機を用いて緊張下で乾燥させた。塩基性硫酸クロム（ネオクロム、日本化学工業（株）製）をCr、O₂換算で1重量%有するpHが3の金属塩水溶液に浸漬して25℃で16時間処理を行ない、炭酸ナトリウムでpHを4.5にして40～45℃で5時間処理したのち（膨潤度320%）、水洗し、80℃の均熱風乾燥機を用いて緊張下で乾燥を行なった。このようにしてえられた再生コラーゲン繊維に水を室温下で付与したとき、ウェーブが発生した。

【0073】えられた再生コラーゲン繊維の物性を実施例1と同様にして調べた。その結果を表1に示す。

【0074】

【表1】

表 1

実施例 番号	膨潤度 (%)	吸水率 (%)	湿潤強度比 (-)	ウェーブの 発生の有無
1	150	60	0.64	なし
2	150	60	0.65	なし
3	150	60	0.66	なし
4	150	60	0.66	なし
5	200	65	0.65	なし
6	250	70	0.66	なし
7	270	70	0.63	なし
比較例 1	500	120	0.40	あり
2	400	90	0.57	あり
3	400	100	0.57	あり
4	90	100	0.55	あり
5	320	90	0.50	あり

【0075】

【発明の効果】本発明の再生コラーゲン繊維の製造法によれば、えられた再生コラーゲン繊維に水を付与したときのウェーブの発生を防止し、耐水性の向上を図ることができる。したがって、繊維加工時および繊維製品利用

40 時の水に対する抵抗力が大きいのでたとえばウィッグとして用いた際にカーリング時に繊維を湿らせてもウェーブが発生することがない。このようにすぐれた性質を有する再生コラーゲン繊維は、これまでの人毛、獣毛あるいはガットなどとして好適に使用しうるものである。

【手続補正書】

【提出日】平成4年4月2日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0040

【補正方法】変更

【補正内容】

{0040}

【吸水率】(%) = $[(W_a - W_b) / W_b] \times 100$ (湿潤強度比) 標準状態(温度 $20 \pm 2^\circ\text{C}$ 、相対湿度 $65 \pm$

2%) 下にある再生コラーゲンの単繊維を万能型引張試験機テンシロン(モデルUTM-L、(株)東洋ボールドウイン製)を用いて標準強度を測定した。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

D 0 6 M 13/127

// D 0 6 M 101:14